

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092945 A1

(51) 国際特許分類: C08G 59/56, B32B 15/08, H05K 3/46

(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2-1 7-1 6 代官山 TKビル 1 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005261

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 23 日 (23.03.2005)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-094654 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 新井 政貴 (ARAI, Masataka) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 八月朔日 猛 (HOSOMI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 若林 宏彰 (WAKABAYASHI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION, METAL FOIL WITH RESIN, INSULATING SHEET WITH BASE MATERIAL AND MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シートおよび多層プリント配線板

(57) Abstract: Production of a multilayer printed wiring board that exhibits such a high heat resistance that neither detachment nor cracking would occur in a thermal shock test of cooling/heating cycle, etc., also exhibiting a low thermal expansibility and a flame retardance. There is provided a resin composition for use to form a resin layer of metal foil with resin or an insulating sheet layer of insulating sheet with base material, characterized by containing a cyanate resin and/or prepolymer thereof, an epoxy resin substantially not containing any halogen atoms, a phenoxy resin substantially not containing any halogen atoms, an imidazole compound and an inorganic filler. Further, there is provided a metal foil with resin, comprising a metal foil and, borne thereon, this resin composition. Still further, there is provided an insulating sheet with base material comprising a base material and, borne thereon, this resin composition. Still further, there is provided a multilayer printed wiring board obtained by superimposing this metal foil with resin or insulating sheet with base material on one or both major surfaces of inner layer circuit board and performing thermal compression molding thereof.

(57) 要約: 冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離やクラックが発生しない高耐熱性、低熱膨張性ととともに、難燃性を有する多層プリント配線板を製造する。本発明は、樹脂付き金属箔の樹脂層または基材付き絶縁シートの絶縁シート層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物、及び、この樹脂組成物を、金属箔に担持させてなる樹脂付き金属箔、基材に担持させてなる基材付き絶縁シートと、この樹脂付き金属箔又は基材付き絶縁シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなる多層プリント配線板。

WO 2005/092945 A1

明 細 書

樹脂組成物、樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シートおよび多層プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シートおよび多層プリント配線板に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高機能化等の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、更には高密度実装化等が進んでおり、これらに使用される高密度実装対応のプリント配線板等は、従来にも増して、小型化かつ高密度化が進んでいる。このプリント配線板等の高密度化への対応として、ビルドアップ多層配線板が多く採用されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0003] 一般的なビルドアップ配線板は、樹脂のみで構成される厚さ100 μ m以下の絶縁層と、導体回路とを積み重ねながら成形する。また、層間接続方法としては、従来のドリル加工に代わって、レーザー法、フォト法等が挙げられる。これらの方法は、小径のビアホールを自由に配置することで高密度化を達成するものであり、各々の方法に対応した各種ビルドアップ用層間絶縁材料が提案されている。

しかし、ビルドアップ多層配線板による方法では、微細なビアにより層間接続されるので接続強度が低下し、場合によっては熱衝撃を受けると絶縁樹脂と銅の熱膨張差から発生する応力によりクラックや断線が発生するという問題点があった。

[0004] さらに、これらのビルドアップ多層配線板には難燃性が求められることが多い。従来、難燃性を付与するため、エポキシ樹脂においては臭素化エポキシなどのハロゲン系難燃剤を用いることが一般的であった。しかし、ハロゲン含有化合物からダイオキシンが発生するおそれがあることから、昨今の環境問題の深刻化とともに、ハロゲン系難燃剤を使用することが回避されるようになり、広く産業界にハロゲンフリーの難燃化システムが求められるようになった。

[0005] 特許文献1：特開平07-106767号公報

発明の開示

[0006] 本発明は、冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離やクラックが発生しない高耐熱性、低熱膨張性ととともに、難燃性を有する多層プリント配線板を製造することができる樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シートおよび多層プリント配線板を提供するものである。

[0007] このような目的は、(1)〜(9)に記載の本発明により達成される。

(1) 樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。

(2) 基材付き絶縁シートの絶縁シートを形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。

(3) 上記シアネート樹脂は、ノボラック型シアネート樹脂である上記(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 上記エポキシ樹脂は、アリーラルキレン型エポキシ樹脂である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) 上記イミダゾール化合物は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、及び、シアノアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているものである上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を、金属箔に担持させてなることを特徴とする樹脂付き金属箔。

(7) 上記(6)に記載の樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。

(8) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を、絶縁基材に担持させてなることを特徴とする基材付き絶縁シート。

(9) 上記(8)に記載の基材付き絶縁シートを、内層回路板の片面または両面に重ね

合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。

- [0008] 本発明は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シートおよび多層プリント配線板に関するものであり、ハロゲン化合物を使用せずに優れた難燃性を有し、さらに冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離やクラックが発生しない高耐熱性および低熱膨張性を有する多層プリント配線板を製造することができるものである。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 以下に、本発明の樹脂組成物、樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シートおよび多層プリント配線板の実施形態について詳細に説明する。
- [0010] 本実施形態の樹脂組成物は、樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とするものである。
- [0011] また、本実施形態の樹脂組成物は、基材付き絶縁シートの絶縁シート層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする。
- [0012] また、本実施形態の樹脂付き金属箔は、上記本実施形態にかかる樹脂組成物を、金属箔に担持させてなることを特徴とするものである。
- また、本実施形態の基材付き絶縁シートは、上記本実施形態にかかる樹脂組成物を、絶縁基材に担持させてなることを特徴とするものである。
- [0013] また、本実施形態の多層プリント配線板は、上記本実施形態にかかる樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とするものである。

そして、本実施形態の多層プリント配線板は、上記本実施形態にかかる基材付き絶縁シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とするものである。

[0014] まず、本実施形態にかかる樹脂組成物について説明する。

本実施形態にかかる樹脂組成物は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマーを含有する。これにより、難燃性を向上させることができる。

シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマーの入手方法としては特に限定されないが、例えば、ハロゲン化シアン化合物とフェノール類とを反応させ、必要に応じて加熱等の方法でプレポリマー化することにより得ることができる。また、このようにして調製された市販品を用いることもできる。

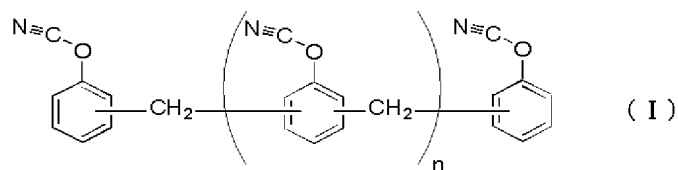
[0015] シアネート樹脂の種類としては特に限定されないが、例えば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂等を挙げることができる。

これらの中でも、ノボラック型シアネート樹脂が好ましい。これにより、架橋密度の増加により耐熱性を向上させることができるとともに、難燃性をさらに向上させることができる。ノボラック型シアネート樹脂は、その構造上ベンゼン環の割合が高く、炭化しやすいためと考えられる。

なお、ノボラック型シアネート樹脂は、例えばノボラック型フェノール樹脂と、塩化シアン、臭化シアン等の化合物とを反応させることにより得ることができる。また、このようにして調製された市販品を用いることもできる。

[0016] ここでノボラック型シアネート樹脂としては、例えば、下記一般式(I)で示されるものを用いることができる。

[0017] (化1)



nは任意の整数

[0018] 上記一般式(I)で示されるノボラック型シアネート樹脂の重量平均分子量としては特に限定されないが、500〜4,500とすることができ、好ましくは600〜3,000である。

重量平均分子量が、小さすぎると得られる樹脂の機械的強度が低下する場合がある一方で、大きすぎると樹脂組成物の硬化速度が大きくなるため保存性が低下する場合あるところ、重量平均分子量を上記の範囲とすることで、得られる樹脂組成物は両者のバランスに優れたものとなる。

[0019] なお、上記シアネート樹脂としては、これをプレポリマー化したものも用いることができる。すなわち、シアネート樹脂を単独で用いてもよいし、重量平均分子量の異なるシアネート樹脂を併用したり、シアネート樹脂とそのプレポリマーとを併用したりすることもできる。

ここでプレポリマーとは、通常、上記シアネート樹脂を加熱反応などにより、例えば3量化することで得られるものであり、樹脂組成物の成形性、流動性を調整するために好ましく使用されるものである。

ここでプレポリマーとしては特に限定されないが、例えば、3量化率が20〜50重量%であるものを用いることができる。この3量化率は、例えば赤外分光分析装置を用いて求めることができる。

[0020] 本実施形態の樹脂組成物において、上記シアネート樹脂の含有量は、特に限定されないが、シアネート樹脂が有する上記特性を効果的に発現させるという観点からは、シアネート樹脂の含有量は、樹脂組成物全体の5〜50重量%とすることができ、好ましくは10〜40重量%である。

ここで、シアネート樹脂の含有量が小さすぎるとシアネート樹脂による高耐熱性化する効果が低下する場合がある一方で、大きすぎると架橋密度が高くなり自由体積が増えるため、耐湿性が低下する場合があるところ、シアネート樹脂の含有量を上記の範囲とすることで、シアネート樹脂の使用による効果は両者のバランスに優れるものとなる。

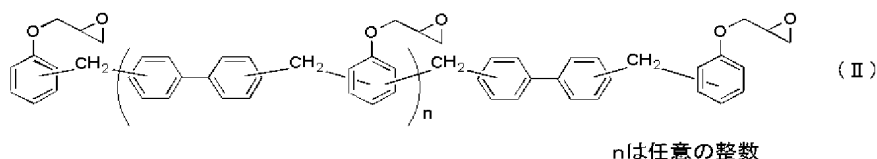
[0021] 本実施形態の樹脂組成物では、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂を用いる。これにより、耐熱性、難熱分解性を付与するとともに、樹脂付き

銅箔あるいは基材付き絶縁シート製造時の製膜性や、多層プリント配線板製造時に内層回路基板への密着性を向上させることができる。ここで、実質的にハロゲン原子を含まないとは、例えば、エポキシ樹脂中のハロゲン原子の含有量が1重量%以下のものをいう。

- [0022] 本実施形態の樹脂組成物で用いられるエポキシ樹脂としては特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アリールアルキレン型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、難燃性、吸湿半田耐熱性を向上させることができる。

ここで、アリールアルキレン型エポキシ樹脂とは、繰り返し単位中に一つ以上のアリールアルキレン基を有するエポキシ樹脂を指し、例えばキシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂が好ましい。ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は、例えば下記一般式(II)で示されるものを用いることができる。

- [0023] (化2)



- [0024] 上記一般式(II)で示されるビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂のnは、1〜10とすることができ、好ましくは2〜5である。nが小さすぎると、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は結晶化しやすくなり、汎用溶媒に対する溶解性が比較的低下するため、取り扱いが困難となる場合がある一方で、大きすぎると樹脂の流動性が低下し、成形不良等の原因となる場合があるところ、nを上記の範囲とすることで、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂の使用による効果は、両者のバランスに優れるものとなる。

- [0025] 上記エポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、4,000以下であることが好ましい。さらに好ましくは500〜4,000であり、特に好ましくは800〜3,000である。

エポキシ樹脂の重量平均分子量が小さすぎると、得られる樹脂組成物を用いて形

成される樹脂付き金属箔や基材付き絶縁シートにタック性が生じる場合がある一方で、大きすぎると半田耐熱性が低下する場合があるところ、上記の範囲とすることで、エポキシ樹脂の使用による効果は両者のバランスに優れるものとなる。

[0026] 上記エポキシ樹脂の含有量としては特に限定されないが、樹脂組成物全体の5〜50重量%であることが好ましい。さらに好ましくは10〜40重量%である。

エポキシ樹脂の含有量が小さすぎると、エポキシ樹脂による吸湿半田耐熱性、密着性を向上させる効果が低下する場合がある一方で、大きすぎると、相対的にシアネート樹脂の含有量が少なくなるため、得られる樹脂組成物の低熱膨張性が低下する場合があるところ、エポキシ樹脂の含有量を上記の範囲とすることで、エポキシ樹脂の使用による効果は両者のバランスに優れるものとなる。

[0027] 本実施形態の樹脂組成物では、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂を含有する。これにより、樹脂付き金属箔や基材付き絶縁シートを製造する際の製膜性を向上することができる。ここで、実質的にハロゲン原子を含まないとは、例えば、フェノキシ樹脂中のハロゲン原子の含有量が1重量%以下のものをいう。

[0028] 上記フェノキシ樹脂としては特に限定されないが、例えば、ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂、ノボラック骨格を有するフェノキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフェノキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。また、これらの骨格を複数種有した構造を有するフェノキシ樹脂を用いることもできる。

これらの中でも、ビフェニル骨格と、ビスフェノールS骨格とを有するものを用いることができる。これにより、ビフェニル骨格が有する剛直性によりガラス転移温度を高くすることができるとともに、ビスフェノールS骨格により、多層プリント配線板を製造する際のメッキ金属の付着性を向上させることができる。

[0029] また、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するものを用いることができる。これにより、多層プリント配線板の製造時に内層回路基板への密着性を向上させることができる。

また、上記ビフェニル骨格とビスフェノールS骨格とを有するものと、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するものとを、併用することができる。これにより、これらの特性をバランスよく発現させることができる。

上記ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するもの(1)と、上記ビフェニル骨格とビスフェノールS骨格とを有するもの(2)とを併用する場合、その併用比率としては特に限定されないが、例えば、(1):(2)=2:8〜9:1とすることができる。

[0030] フェノキシ樹脂の分子量としては特に限定されないが、重量平均分子量が5000〜70000であるものを用いることができ、5000〜50000であることが好ましい。さらに好ましくは10000〜40000である。フェノキシ樹脂の重量平均分子量が小さすぎると、フェノキシ樹脂による製膜性を向上させる効果が低下する場合がある一方で、大きすぎると、フェノキシ樹脂の溶解性が低下する場合があるところ、フェノキシ樹脂の重量平均分子量を上記の範囲とすることで、フェノキシ樹脂の使用による効果は両者のバランスに優れるものとなる。

[0031] フェノキシ樹脂の含有量としては特に限定されないが、樹脂組成物全体の1〜40重量%であることが好ましい。さらに好ましくは5〜30重量%である。フェノキシ樹脂の含有量が小さすぎると、フェノキシ樹脂による製膜性を向上させる効果が低下する場合がある一方で、大きすぎると、相対的にシアネート樹脂の含有量が少なくなるため、低熱膨張性を付与する効果が低下する場合があるところ、フェノキシ樹脂の含有量を上記の範囲とすることで、フェノキシ樹脂の使用による効果は両者のバランスに優れるものとなる。

[0032] 本実施形態の樹脂組成物では、硬化剤としてイミダゾール化合物を含有する。これにより、樹脂組成物の絶縁性を低下させることなく、シアネート樹脂やエポキシ樹脂の反応を促進することができる。

イミダゾール化合物としては特に限定されないが、例えば、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールなどを挙げることができる。

これらの中でも、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、及び、シアノアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているイミダゾール

化合物が好ましく、特に2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。このようなイミダゾール化合物の使用により、樹脂組成物の耐熱性を向上させることができるとともに、この樹脂組成物で形成される樹脂層に低熱膨張性、低吸水性を付与することができる。

[0033] 上記イミダゾール化合物の含有量としては特に限定されないが、上記シアネート樹脂とエポキシ樹脂との合計に対して、0.05〜5重量%とすることができ、好ましくは0.1〜5重量%、さらに好ましくは0.1〜3重量%である。これにより、特に樹脂組成物の耐熱性を向上させることができる。

[0034] 本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材を含有する。これにより、低熱膨張性および難燃性の向上を図ることができる。また、上記シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー（特にノボラック型シアネート樹脂）と無機充填材との組合せにより、弾性率を向上させることができる。

[0035] 上記無機充填材としては特に限定されないが、例えば、タルク、アルミナ、ガラス、シリカ、マイカ等が挙げられる。これらの中でもシリカが好ましく、特に熔融シリカが低膨張性に優れる点で好ましい。

熔融シリカの形状としては、破碎状、球状があるが、球状のものが好ましい。このような形状の熔融シリカの使用により、樹脂組成物中における配合量を多くすることができ、その場合でも良好な流動性を付与することができる。

[0036] 上記無機充填材の平均粒径としては特に限定されないが、0.01〜5 μm であることが好ましい。さらに好ましくは0.2〜2 μm である。

無機充填材の平均粒径が小さすぎると、本実施形態の樹脂組成物を用いて樹脂ワニスを調製する際に、樹脂ワニスの粘度が高くなるため、樹脂付き金属箔や基材付き絶縁シートを作製する際の作業性に影響を与える場合がある一方で、大きすぎると、樹脂ワニス中で無機充填材の沈降等の現象が起こる場合があるところ、無機充填材の平均粒径を上記の範囲とすることで、無機充填材の使用による効果は、両者のバランスに優れるものとなる。

[0037] 上記無機充填材の含有量として特に限定されないが、樹脂組成物全体の20〜70重量%であることが好ましい。さらに好ましくは30〜60重量%である。

無機充填材の含有量が小さすぎると、無機充填材による低熱膨脹性、低吸水性を付与する効果が低下する場合がある一方で、大きすぎると、樹脂組成物の流動性の低下により成形性が低下する場合があるところ、無機充填材の含有量を上記の範囲とすることで、無機充填材の使用による効果は、両者のバランスに優れるものとなる。

[0038] 本実施形態の樹脂組成物では、更にカップリング剤を含有させてもよい。カップリング剤を使用することにより、樹脂と無機充填材との界面の濡れ性を向上させることができるので、耐熱性、特に吸湿半田耐熱性を向上させることができる。

[0039] 上記カップリング剤としては特に限定されないが、エポキシシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アミノシランカップリング剤、及び、シリコンオイル型カップリング剤の中から選ばれる1種以上のカップリング剤を使用すること好ましい。これにより、樹脂と無機充填材との界面の濡れ性を特に高めることができ、耐熱性をより向上させることができる。

[0040] 上記カップリング剤の含有量としては特に限定されないが、無機充填材100重量部に対して0.05〜3重量部であることが好ましい。含有量が小さすぎると、無機充填材を被覆して耐熱性を向上させる効果が充分でない傾向にある一方で、大きすぎると、樹脂付き金属箔や基材付き絶縁シートの曲げ強度が低下する傾向にあるところ、カップリング剤の含有量を上記の範囲とすることで、カップリング剤の使用による効果は両者のバランスに優れるものとなる。

[0041] 本実施形態の樹脂組成物は、以上に説明した成分のほか、必要に応じて、消泡剤、レベリング剤などの添加剤を含有することができる。

[0042] 次に、本実施形態の樹脂付き金属箔について説明する。

本実施形態の樹脂付き金属箔は、以上に説明した本実施形態の樹脂組成物を金属箔に担持させてなるものである。ここで、樹脂組成物を金属箔に担持させる方法としては特に限定されないが、例えば、樹脂組成物を溶剤に溶解・分散させて樹脂ワニスを調製し、これを金属箔に塗工して乾燥する方法、あるいは、樹脂ワニスを基材に塗工して乾燥し、樹脂組成物から形成される樹脂組成物フィルムを作製し、これを金属箔と貼り合わせる方法などが挙げられる。

これらの中でも、樹脂ワニスを金属箔に塗工して乾燥する方法が好ましい。これによ

り、ボイドがなく、均一な樹脂層厚みを有する樹脂付き金属箔を簡易に得ることができる。

- [0043] 上記樹脂ワニスの調製には、例えば、アルコール類、エーテル類、アセタール類、ケトン類、エステル類、アルコールエステル類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類やエステルエーテル類などの有機溶媒を用いることができる。

上記樹脂ワニス中の固形分含有量としては特に限定されないが、30～80重量%が好ましく、特に40～70重量%が好ましい。樹脂ワニス中の固形分含有量を、この範囲とすることで、樹脂ワニス中の固形分含有量をこの範囲とすることで、製膜性、作業性を向上させることができるとともに、均一性の高い樹脂層厚みを有する樹脂付き金属箔を得ることができる。

- [0044] 本実施形態の樹脂付き金属箔において、上記樹脂組成物で構成される樹脂層の厚さとしては特に限定されないが、10～100 μm であることが好ましい。さらに好ましくは20～80 μm である。このような厚さで樹脂膜を形成すると、この樹脂付き金属箔を用いて多層プリント配線板を製造する際に、内層回路の凹凸を充填して成形することができるとともに、好適な絶縁層厚みを確保することができる。また、樹脂付き金属箔においては、樹脂組成物で形成される樹脂層の割れ発生を抑え、裁断時の粉落ちを少なくすることができる。

- [0045] 本実施形態の樹脂付き金属箔に用いられる金属箔を構成する金属としては特に限定されないが、例えば、銅及び／又は銅系合金、アルミ及び／又はアルミ系合金、鉄及び／又は鉄系合金等が挙げられる。

- [0046] 次に、本実施形態の多層プリント配線板について説明する。

本実施形態の多層プリント回路板は、上記樹脂付き金属箔を内層回路板の片面又は両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなるものである。具体的には、上記本実施形態の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面又は両面に重ね合わせ、これを、平板プレス装置などを用いて加熱加圧成形することにより得ることができる。

ここで加熱加圧成形する条件としては特に限定されないが、温度140～240℃、圧力1～4MPaで実施することができる。

また、多層プリント配線板を得る際に用いられる内層回路板は、例えば、銅張積層版の両面に、エッチング等により所定の導体回路を形成し、導体回路部分を黒化処理したものを好適に用いることができる。

[0047] 次に、本実施形態の基材付き絶縁シートについて説明する。

本実施形態の基材付き絶縁シートは、上記本実施形態の樹脂組成物を絶縁基材に担持させてなるものであり、樹脂組成物から形成される絶縁シートと、これを担持する絶縁基材とから構成されているものである。

ここで、樹脂組成物を絶縁基材に担持させる方法としては特に限定されないが、例えば、樹脂組成物を溶剤に溶解・分散させて樹脂ワニス調製して、各種コーター装置により樹脂ワニスを絶縁基材に塗工した後、これを乾燥する方法、樹脂ワニスをスプレー装置により絶縁基材に噴霧塗工した後、これを乾燥する方法、などが挙げられる。

これらの中でも、コンマコーター、ダイコーターなどの各種コーター装置を用いて、樹脂ワニスを絶縁基材に塗工した後、これを乾燥する方法が好ましい。これにより、ボイドがなく、均一な絶縁シート層厚みを有する基材付き絶縁シートを効率よく製造することができる。

[0048] 上記樹脂ワニスの調製には、例えば、アルコール類、エーテル類、アセタール類、ケトン類、エステル類、アルコールエステル類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類やエステルエーテル類などの有機溶媒を用いることができる。

上記樹脂ワニス中の固形分含有量としては特に限定されないが、30～80重量%が好ましく、特に40～70重量%が好ましい。樹脂ワニス中の固形分含有量をこの範囲とすることで、製膜性、作業性を向上させることができるとともに、均一性の高い絶縁シート層厚みを有する基材付き絶縁シートを得ることができる。

[0049] 本実施形態の基材付き絶縁シートにおいて、樹脂組成物から構成される絶縁シート層の厚さとしては特に限定されないが、10～100 μm であることが好ましい。さらに好ましくは20～80 μm である。これにより、この基材付き絶縁シートを用いて多層プリント配線板を製造する際に、内層回路の凹凸を充填して成形することができる

に、好適な絶縁層厚みを確保することができる。また、基材付き絶縁シートにおいては、絶縁シート層の割れ発生を抑え、裁断時の粉落ちを少なくすることができる。

- [0050] 本実施形態の基材付き絶縁シートに用いられる絶縁基材としては特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂のほか、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂などの耐熱性を有した熱可塑性樹脂フィルムを用いることができる。

絶縁基材の厚みとしては特に限定されないが、10〜70 μ mのものを用いると、基材付き絶縁シートを製造する際の取り扱い性が良好であり好ましい。

なお、本実施形態の基材付き絶縁シートを製造するにあたっては、絶縁シートと接合される側の絶縁基材表面の凹凸は極力小さいものであることが好ましい。

- [0051] 次に、本実施形態の基材付き絶縁シートを用いた多層プリント配線板について説明する。

上記多層プリント回路板は、上記基材付き絶縁シートを内層回路板の片面又は両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなるものである。

具体的には、上記本実施形態の基材付き絶縁シートの絶縁シート層側と内層回路板とを合わせて、真空加圧式ラミネーター装置などを用いて真空加熱加圧成形させ、その後、熱風乾燥装置等で加熱硬化させることにより得ることができる。ここで加熱加圧成形する条件としては特に限定されないが、温度60〜160℃、圧力0.2〜3MPaで実施することができる。また、加熱硬化させる条件としては特に限定されないが、温度140〜240℃、時間30〜120分間で実施することができる。

あるいは、上記本実施形態の基材付き絶縁シートの絶縁シート層側を内層回路板に重ね合わせ、これを平板プレス装置などにより加熱加圧成形することにより得ることができる。ここで加熱加圧成形する条件としては特に限定されないが、例えば温度140〜240℃、圧力1〜4MPaとすることができる。

上記で得られた多層プリント配線板は、さらに、絶縁基材を剥離除去して、絶縁シート層表面に金属メッキ等により回路形成したり、金属箔や回路を形成した基板を重ね合わせて、これを平板プレス装置などにより加熱加圧成形することもできる。

なお、多層プリント配線板を得る際に用いられる内層回路板は、例えば、銅張積層

版の両面に、エッチング等により所定の導体回路を形成し、導体回路部分を黒化処理したものを好適に用いることができる。

(実施例1)

[0052] 以下、本発明を以下に示す実験例により詳細に説明する。

[0053] 実験例において用いた原材料は以下の通りである。

(1) シアネート樹脂A／ノボラック型シアネート樹脂：ロンザ社製・「プリマセットPT-30」、重量平均分子量700

(2) シアネート樹脂B／ノボラック型シアネート樹脂：ロンザ社製・「プリマセットPT-60」、重量平均分子量2600

(3) エポキシ樹脂／ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂：日本化薬社製・「NC-3000」、エポキシ当量275、重量平均分子量2000

(4) フェノキシ樹脂A／ビフェニルエポキシ樹脂とビスフェノールSエポキシ樹脂との共重合体であり、末端部はエポキシ基を有している：ジャパンエポキシレジン社製・「YX-8100H30」、重量平均分子量30000

(5) フェノキシ樹脂B／ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂との共重合体であり、末端部はエポキシ基を有している：ジャパンエポキシレジン社製・「エピコート4275」、重量平均分子量60000

(6) 硬化触媒／イミダゾール化合物：四国化成工業社製・「2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール」

(7) 無機充填材／球状溶融シリカ：アドマテックス社製・「SO-25H」、平均粒径0.5 μm

(8) カップリング剤／エポキシシランカップリング剤：日本ユニカー社製・「A-187」

[0054] <実験例A1>

(1) 樹脂ワニスの調製

シアネート樹脂A25重量部、エポキシ樹脂25重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

[0055] (2) 樹脂付き金属箔の製造

上記で得られた樹脂ワニスを、厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔（古河サーキットフォイル社製・「GTSMP-18」）のアンカー面に、コンマコーター装置を用いて乾燥後の樹脂層厚さが $60\mu\text{m}$ となるように塗工し、これを 160°C の乾燥装置で10分間乾燥して、樹脂付き金属箔を製造した。

[0056] (3) 多層プリント配線板の製造

所定の内層回路が両面に形成された内層回路基板の表裏に、上記で得られた樹脂付き金属箔の樹脂層面を内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて、圧力 2MPa 、温度 200°C で2時間加熱加圧成形を行い、多層プリント配線板を得た。

なお、内層回路基板としては、下記のものを使用した。

- ・絶縁層：ハロゲンフリー FR-4材、厚さ 0.2mm
- ・導体層：銅箔厚み $18\mu\text{m}$ 、 $L/S=120/180\mu\text{m}$ 、クリアランスホール $1\text{mm}\phi$ 、 $3\text{mm}\phi$ 、スリット 2mm

[0057] <実験例A2>

シアネート樹脂A15重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂25重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒 0.4 重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤 0.2 重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0058] <実験例A3>

シアネート樹脂A40重量部、エポキシ樹脂10重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒 0.4 重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤 0.2 重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0059] <実験例A4>

シアネート樹脂A20重量部、エポキシ樹脂30重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0060] <実験例A5>

シアネート樹脂A30重量部、エポキシ樹脂15重量部、フェノキシ樹脂A15重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0061] <実験例A6>

シアネート樹脂A17重量部、エポキシ樹脂17重量部、フェノキシ樹脂A6重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材60重量部とカップリング剤0.3重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0062] <実験例A7>

シアネート樹脂A30重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂20重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材30重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0063] <実験例A8>

シアネート樹脂A50重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0064] <実験例A9>

エポキシ樹脂50重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0065] <実験例A10>

シアネート樹脂A30重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂50重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、硬化触媒0.8重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させて、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例A1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0066] <実験例B1>

(1) 樹脂ワニスの調製

シアネート樹脂A25重量部、エポキシ樹脂25重量部、フェノキシ樹脂A5重量部、フェノキシ樹脂B5重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

[0067] (2) 樹脂付き金属箔の製造

上記で得られた樹脂ワニスを、厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔（古河サーキットフォイル社製・「GTSMF-18」）のアンカー面に、コンマコーター装置を用いて乾燥後の樹脂層厚さが $60\mu\text{m}$ となるように塗工し、これを 160°C の乾燥装置で10分間乾燥して、樹脂付き金属箔を製造した。

[0068] (3) 多層プリント配線板の製造

所定の内層回路が両面に形成された内層回路基板の表裏に、上記で得られた樹脂付き金属箔の樹脂層面を内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて、圧力 2MPa 、温度 200°C で2時間加熱加圧成形を行い、多層プリント配線板を得た。

なお、内層回路基板としては、実験例A1と同じものを使用した。

[0069] <実験例B2>

シアネート樹脂A15重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂25重量部、フェノキシ樹脂A5重量部、フェノキシ樹脂B5重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0070] <実験例B3>

シアネート樹脂A40重量部、エポキシ樹脂10重量部、フェノキシ樹脂A5重量部、フェノキシ樹脂B5重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0071] <実験例B4>

シアネート樹脂A20重量部、エポキシ樹脂30重量部、フェノキシ樹脂A5重量部、フェノキシ樹脂B5重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散

させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニス調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0072] <実験例B5>

シアネート樹脂A30重量部、エポキシ樹脂15重量部、フェノキシ樹脂A10重量部、フェノキシ樹脂B5重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニス調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0073] <実験例B6>

シアネート樹脂A17重量部、エポキシ樹脂17重量部、フェノキシ樹脂A3重量部、フェノキシ樹脂B3重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材60重量部とカップリング剤0.3重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニス調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0074] <実験例B7>

シアネート樹脂A30重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂20重量部、フェノキシ樹脂A5重量部、フェノキシ樹脂B5重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材30重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニス調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0075] <実験例B8>

シアネート樹脂A50重量部、フェノキシ樹脂A5重量部、フェノキシ樹脂B5重量部

、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0076] <実験例B9>

エポキシ樹脂50重量部、フェノキシ樹脂A7重量部、フェノキシ樹脂B3重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0077] <実験例B10>

シアネート樹脂A30重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂50重量部、フェノキシ樹脂A3重量部、フェノキシ樹脂B7重量部、硬化触媒0.8重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させて、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実験例B1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

[0078] <実験例C1>

(1) 樹脂ワニスの調製

実験例A1と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

[0079] (2) 基材付き絶縁シートの製造

上記で得られた樹脂ワニスを、厚さ38 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム片面に、コンマコーター装置を用いて乾燥後の絶縁フィルムの厚さが60 μ mとなるように塗工し、これを160℃の乾燥装置で10分間乾燥して、基材付き絶縁シートを製造した。

[0080] (3) 多層プリント配線板の製造

所定の内層回路が両面に形成された内層回路基板の表裏に、上記で得られた基材付き絶縁シートの絶縁シート層面を内側にして重ね合わせ、これを、真空加圧式ラミネーター装置を用いて、圧力0.5MPa、温度100℃で60秒間、真空加熱加圧成形を行った後、基材を剥離除去し、熱風乾燥機にて温度150℃、時間60分間で加熱硬化させた。その後、一般的なアディティブ法で銅メッキすることにより多層プリント配線板を得た。

なお、内層回路基板としては、実験例A1と同じものを使用した。

[0081] <実験例C2>

実験例A2と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0082] <実験例C3>

実験例A3と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0083] <実験例C4>

実験例A4と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0084] <実験例C5>

実験例A5と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0085] <実験例C6>

実験例A6と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0086] <実験例C7>

実験例A7と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0087] <実験例C8>

実験例A8と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0088] <実験例C9>

実験例A9と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0089] <実験例C10>

実験例A10と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例C1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0090] <実験例D1>

(1) 樹脂ワニスの調製

実験例B1と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

[0091] (2) 基材付き絶縁フィルムの製造

上記で得られた樹脂ワニスを、厚さ38 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムの片面に、コンマコーター装置を用いて乾燥後の絶縁フィルムの厚さが60 μ mとなるように塗工し、これを160℃の乾燥装置で10分間乾燥して、基材付き絶縁シートを製造した。

[0092] (3) 多層プリント配線板の製造

所定の内層回路が両面に形成された内層回路基板の表裏に、上記で得られた基材付き絶縁シートの絶縁シート層面を内側にして重ね合わせ、これを、真空加圧式ラミネーター装置を用いて、圧力0.5MPa、温度100℃で60秒間、真空加熱加圧成形を行った後、基材を剥離除去し、熱風乾燥機にて温度150℃、時間60分間で加

熱硬化させた。その後、一般的なアディティブ法で銅メッキすることにより多層プリント配線板を得た。

なお、内層回路基板としては、実験例A1と同じものを使用した。

[0093] <実験例D2>

実験例B2と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0094] <実験例D3>

実験例B3と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0095] <実験例D4>

実験例B4と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0096] <実験例D5>

実験例B5と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0097] <実験例D6>

実験例B6と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0098] <実験例D7>

実験例B7と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0099] <実験例D8>

実験例B8と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0100] <実験例D9>

実験例B9と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0101] <実験例D10>

実験例B10と同様にして、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実験例D1と同様にして、基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板を得た。

[0102] 各実験例で得られた樹脂付き金属箔、基材付き絶縁シート、及び、多層プリント配線板について、特性の評価を行った。結果を表1～表4に示す。

[0103] [表1]

[0104] [表2]

樹脂組成物の配合		実験例A1	実験例A2	実験例A3	実験例A4	実験例A5	実験例A6	実験例A7
評価 (樹脂付き金属箔)	シアネート樹脂	25	15	40	20	30	17	30
	グリマセツトPT-30							
	グリマセツトPT-60		10					10
	エポキシ樹脂	25	25	10	30	15	17	20
	NC-3000P							
	フェノキシ樹脂	10	10	10	10	15	6	10
	YX-8100H30							
	硬化触媒	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	イミダゾール化合物							
	SO-25H	40	40	40	40	40	60	30
評価 (多層プリント 配線板)	無機充填材							
	カップリング剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
	A-187							
	合計	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.7	100.6
	ガラス転移温度		DMA(℃)					
	線膨張係数		TMA(ppm)					
	UL-94	30	30	25	33	35	20	38
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	成形性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	吸湿半田耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

樹脂組成物の配合		実験例A8	実験例A9	実験例A10
評価 (樹脂付き金属箔)	シアネート樹脂	50		30
	グリマセツトPT-30			
	グリマセツトPT-60			10
	エポキシ樹脂		50	50
	NC-3000P			
	フェノキシ樹脂	10	10	10
	YX-8100			
	硬化触媒	0.4	0.4	0.8
	イミダゾール化合物			
	SO-25H	40	40	
評価 (多層プリント 配線板)	無機充填材			
	カップリング剤	0.2	0.2	
	A-187			
	合計	100.6	100.6	100.8
	ガラス転移温度		DMA(℃)	
	線膨張係数		TMA(ppm)	
	UL-94	23	40	45
	難燃性	V-0	V-1	V-1
	成形性	OK	OK	OK
	吸湿半田耐熱性	NG	OK	OK

		実験例B1	実験例B2	実験例B3	実験例B4	実験例B5	実験例B6	実験例B7
樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	プリマセツトPT-30	プリマセツトPT-60					
	エポキシ樹脂	NC-3000P	YX-8100H30					
	フェノキシ樹脂	EP-4275	イミダゾール化合物					
	硬化触媒	SO-25H	A-187					
	無機充填材							
	カップリング剤							
	合計							
	ガラス転移温度							
	線膨張係数							
	難燃性							
評価 (樹脂付き金属箔)	成形成性							
	配線板							
	多層プリント							
	配線板							

		実験例B8	実験例B9	実験例B10
樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	プリマセツトPT-30	プリマセツトPT-60	
	エポキシ樹脂	NC-3000P	YX-8100H30	
	フェノキシ樹脂	EP-4275	イミダゾール化合物	
	硬化触媒	SO-25H	A-187	
	無機充填材			
	カップリング剤			
	合計			
	ガラス転移温度			
	線膨張係数			
	難燃性			
評価 (樹脂付き金属箔)	成形成性			
	配線板			
	多層プリント			
	配線板			

[0105] [表3]

樹脂組成物の配合		実験例C1	実験例C2	実験例C3	実験例C4	実験例C5	実験例C6	実験例C7
樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	25	15	40	20	30	17	30
	グリマセツトPT-30							
	グリマセツトPT-60		10					10
	エポキシ樹脂	25	25	10	30	15	17	20
	NC-3000P							
	フェノキシ樹脂	10	10	10	10	15	6	10
	YX-8100H30							
	硬化触媒	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	イミダゾール化合物							
	SO-25H	40	40	40	40	40	60	30
評価 (基材付き絶縁シート)	無機充填材	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
	カップリング剤							
	A-187							
	合計	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.7	100.6
	ガラス転移温度							
	DMA(℃)	250	250	270	230	260	250	250
	線膨張係数							
	TMA(ppm)	30	30	25	33	35	20	38
	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	難燃性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
評価 (多層プリント配線板)	成形性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	吸湿半田耐熱性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
		ふくれ・はがれの有無						
		ふくれ・はがれの有無						

樹脂組成物の配合		実験例C8	実験例C9	実験例C10
樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	50		30
	グリマセツトPT-30			
	グリマセツトPT-60			10
	エポキシ樹脂		50	50
	NC-3000P			
	フェノキシ樹脂	10	10	10
	YX-8100			
	硬化触媒	0.4	0.4	0.8
	イミダゾール化合物			
	SO-25H	40	40	
評価 (基材付き絶縁シート)	無機充填材	0.2	0.2	
	カップリング剤			
	A-187			
	合計	100.6	100.6	100.8
	ガラス転移温度			
	DMA(℃)	300	180	230
	線膨張係数			
	TMA(ppm)	23	40	45
	UL-94	V-0	V-1	V-1
	難燃性	OK	OK	OK
評価 (多層プリント配線板)	成形性	OK	OK	OK
	吸湿半田耐熱性	NG	OK	OK
		ふくれ・はがれの有無		
		ふくれ・はがれの有無		

[0106] [表4]

樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	グリマセツトPT-30 グリマセツトPT-60 NC-3000P YX-8100H30 EP-4275 イミダゾール化合物 SO-25H A-187	実験例D1	実験例D2	実験例D3	実験例D4	実験例D5	実験例D6	実験例D7
			25	15	40	20	30	17	30
評価 (基材付き絶縁シート)	エポキシ樹脂		25	10					10
	フェノキシ樹脂		5	5	10	30	15	17	20
			5	5	5	5	10	3	5
	硬化触媒		5	5	5	5	5	3	5
	無機充填材		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	カップリング剤		40	40	40	40	40	60	30
			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
	合計		100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.7	100.6
	ガラス転移温度	DMA(°C)	240	240	260	220	250	240	240
	線膨張係数	TMA(ppm)	30	30	25	33	35	20	38
評価 (多層プリント配線板)	難燃性	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	成形性	ボイドの有無	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	吸湿半田耐熱性	ふくれ・はがれの有無	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	グリマセツトPT-30 グリマセツトPT-60 NC-3000P YX-8100H30 EP-4275 イミダゾール化合物 SO-25H A-187	実験例D8	実験例D9	実験例D10
			50		30
評価 (基材付き絶縁シート)	エポキシ樹脂			50	10
	フェノキシ樹脂		5	7	3
			5	3	7
	硬化触媒		0.4	0.4	0.8
	無機充填材		40	40	
	カップリング剤		0.2	0.2	
	合計		100.6	100.6	100.8
	ガラス転移温度	DMA(°C)	290	170	230
	線膨張係数	TMA(ppm)	23	40	45
	難燃性	UL-94	V-0	V-1	V-1
評価 (多層プリント配線板)	成形性	ボイドの有無	OK	OK	OK
	吸湿半田耐熱性	ふくれ・はがれの有無	NG	OK	OK

[0107] 評価方法は下記のとおりである。

(1) ガラス転移温度

(1. 1) 樹脂付き金属箔

樹脂付き金属箔2枚の樹脂層側どうしを内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて圧力2MPa、温度200℃で2時間加熱加圧成形を行った後、銅箔を全面エッチングして、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物から10mm×30mmの評価用試料を採取し、DMA装置(TAインスツルメント社製)を用いて、5℃/分で昇温し、tan δ のピーク位置をガラス転移温度とした。

(1. 2) 基材付き絶縁シート

基材付き絶縁シート2枚の絶縁シート側どうしを内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて圧力2MPa、温度200℃で2時間加熱加圧成形を行った後、基材を剥離除去して、樹脂硬化物を得た。得られた絶縁シート硬化物から、10mm×30mmの評価用試料を切り出し、DMA(TAインスツルメント社製)を用いて、5℃/分で昇温し、 $\tan \delta$ のピーク位置をガラス転移温度とした。

[0108] (2) 線膨張係数

(2. 1) 樹脂付き金属箔

樹脂付き金属箔2枚の樹脂層側どうしを内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて圧力2MPa、温度200℃で2時間加熱加圧成形を行った後、銅箔を全面エッチングして、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物から4mm×20mmの評価用試料を採取し、TMA装置(TAインスツルメント社製)を用いて、10℃/分で昇温して測定した。

(2. 2) 絶縁シート

基材付き絶縁シート2枚の絶縁シート側どうしを内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて圧力2MPa、温度200℃で2時間加熱加圧成形を行った後、基材を剥離除去して、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物から4mm×20mmの評価用試料を採取し、TMA装置(TAインスツルメント社製)を用いて、10℃/分で昇温して測定した。

[0109] (3) 難燃性

多層プリント配線板の銅箔を全面エッチング除去し、UL-94規格、垂直法により測定した。

[0110] (4) 成形性

多層プリント配線板の銅箔を全面エッチング除去し、目視にて成形ボイドの有無を観察した。

[0111] (5) 吸湿半田耐熱性

多層プリント配線板より、50mm×50mmの試料を採取し、片面全面と、もう片面の1/2の銅箔をエッチングして除去した。これを、125℃のプレッシャークッカーで2時間処理した後、260℃の半田槽に銅箔面を下にして180秒間浮かべ、ふくれ・はが

れの有無を確認した。

- [0112] 実験例A1〜A7、B1〜B7は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有する本実施形態の樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板である。

また、実験例C1〜C7、D1〜D7は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有する本発明の樹脂組成物と、これを用いた基材付き絶縁シート及び多層プリント配線板である。

- [0113] 実験例A1〜A7、B1〜B7、C1〜C7、及び、D1〜D7はいずれも、ガラス転移温度が高く、低線膨張性を有し、難燃性、成形性、耐熱性においても良好なものであった。

実験例A8、B8、C8、D8はいずれも、シアネート樹脂を用いたのでガラス転移温度は高いものとなったが、エポキシ樹脂を用いなかったので、耐熱性が低下した。

実験例A9、B9、C9、D9はいずれも、シアネート樹脂を用いなかったので、ガラス転移温度が低下し、難燃性も劣るものとなった。

実験例A10、B10、C10、D10はいずれも、無機充填材を用いなかったので、線膨張係数が大きくなり、難燃性も劣るものとなった。

請求の範囲

- [1] 樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [2] 基材付き絶縁シートの絶縁シートを形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [3] 請求項1または2に記載の樹脂組成物において、
前記シアネート樹脂は、ノボラック型シアネート樹脂である樹脂組成物。
- [4] 請求項1〜3のいずれか一つに記載の樹脂組成物において、
前記エポキシ樹脂は、アリーラルアルキレン型エポキシ樹脂である樹脂組成物。
- [5] 請求項1〜4のいずれか一つに記載の樹脂組成物において、
前記イミダゾール化合物は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、及び、シアノアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているものである樹脂組成物。
- [6] 請求項1〜5のいずれか一つに記載の樹脂組成物を、金属箔に担持させてなることを特徴とする樹脂付き金属箔。
- [7] 請求項6に記載の樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。
- [8] 請求項1〜5のいずれか一つに記載の樹脂組成物を、絶縁基材に担持させてなることを特徴とする基材付き絶縁シート。
- [9] 請求項8に記載の基材付き絶縁シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G59/56, B32B15/08, H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G59/00-59/72, B32B15/08, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-213019 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-9
X	JP 2003-268136 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2003-253018 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May, 2005 (24.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005261

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/018675 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 March, 2003 (06.03.03), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2004-26980 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-181375 A (Ajinomoto Co., Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-285015 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2004-359853 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/56, B32B15/08, H05K3/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/00-59/72, B32B15/08, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-213019 A (住友ベークライト株式会社) 2003.07.30, 全文 (ファミリーなし)	1-9
X	J P 2003-268136 A (住友ベークライト株式会社) 2003.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2003-253018 A (住友ベークライト株式会社) 2003.09.10, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2003/018675 A1 (住友ベークライト株式会社) 2003. 03. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2004-26980 A (太陽インキ製造株式会社) 2004. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-181375 A (味の素株式会社) 2001. 07. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-285015 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2004-359853 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-9